

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND

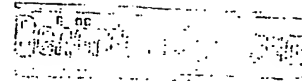


DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Patentschrift  
⑪ DE 3432569 C 1

⑳ Aktenzeichen: P 34 32 569.7-44  
㉑ Anmeldetag: 5. 9. 84  
㉒ Offenlegungstag: —  
㉓ Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 20. 2. 86

㉔ Int. Cl. 4:  
**C08 F 8/32**  
C 08 F 20/44  
C 08 G 73/10  
C 02 F 1/56



DE 3432569 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

㉕ Patentinhaber:

Benckiser-Knapsack GmbH, 6802 Ladenburg, DE

㉖ Vertreter:

Zellentin, R., Dipl.-Geologe Dr.rer.nat., 8000  
München; Zellentin, W., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 6700  
Ludwigshafen

㉗ Erfinder:

Kleemann, Stephan, Dipl.-Chem. Dr., 6905  
Schriesheim, DE; Wahl, Fritz, 6800 Mannheim, DE

㉘ Im Prüfungsverfahren entgegengehaltene  
Druckschriften nach § 44 PatG:

NICHTS-ERMITTELT

㉙ Wasserlösliche Polymere sowie Verfahren zu ihrer Herstellung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung wasserlöslicher Polymerer durch Umsetzung von Polyacrylnitril oder Polyacrylnitrilcopolymerisaten aus mindestens 20% Acrylnitril und bis zu 80% eines Acrylsäurederivates oder einer copolymerisierbaren Vinylverbindung mit einem oder mehreren Polyaminen in Gegenwart eines schwefelhaltigen Katalysators bei Temperaturen von 100-180°C. Dabei wird die Umsetzung in Gegenwart eines Alkohols oder Polyols mit einem Siedepunkt von über 95°C durchgeführt und das Reaktionsprodukt anschließend mit Wasser oder einem Gemisch aus Wasser und einem mit Wasser mischbaren organischen Lösemittel bei Temperaturen von 70-100°C, vorzugsweise 80-90°C behandelt. Das Verfahren kann vorzugsweise für die Durchführung einer Kettenverlängerung dienen.

DE 3432569 C 1

## Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung wasserlöslicher Polymerer oder deren Salze durch Umsetzung von Polyacrylnitril oder Polyacrylnitrilcopolymerisaten aus mindestens 20% Acrylnitril und bis zu 80% eines Acrylsäurederivates oder einer copolymerisierbaren Vinylverbindung mit einem oder mehreren Polyaminen in Gegenwart eines schwefelhaltigen Katalysators bei Temperaturen von 100–180°C, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Gegenwart eines Alkohols oder Polyols mit einem Siedepunkt von über 95°C durchführt und das Reaktionsprodukt anschließend mit Wasser oder einem Gemisch aus Wasser und einem mit Wasser mischbaren organischen Lösemittel bei Temperaturen von 70–100°C, vorzugsweise 80–90°C, behandelt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Erzielung einer Kettenverlängerung die Umsetzung während 20–40 Minuten bei Temperaturen von 110–120°C durchgeführt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator als Eisensulfid ausgefällt oder mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidativ behandelt wird.

4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1–3, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymere durch Umsetzen mit einer Säure in ein Salz oder durch Umsetzen mit einem Alkylierungsmittel in eine quaternäre Ammoniumverbindung überführt wird.

5. Verfahren gemäß Anspruch 1–4, dadurch gekennzeichnet, daß der Alkohol oder Polyol in einer Menge von 0,5–10 Moläquivalenten, bezogen auf die Nitrilgruppen des Polyacrylnitrils, zugesetzt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1–5, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyamin in einer Menge von 0,6–3,0, vorzugsweise 1–2 Moläquivalenten, bezogen auf die Nitrilgruppen des Polyacrylnitrils, zugesetzt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 1–6, dadurch gekennzeichnet, daß der schwefelhaltige Katalysator in einer Menge von 0,005–1,0, vorzugsweise 0,01–0,03 Moläquivalenten, bezogen auf die Nitrilgruppen des Polyacrylnitrils, zugesetzt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 1–7, dadurch gekennzeichnet, daß als Polyol Ethylenglykol verwendet wird.

9. Verfahren nach Anspruch 1–8, dadurch gekennzeichnet, daß als Polyamin Ethylendiamin verwendet wird.

10. Verfahren nach Anspruch 1–9, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator elementarer Schwefel verwendet wird.

11. Wasserlösliches Polymeres aus Polyacrylnitril und Polyaminen, erhältlich nach einem Verfahren gemäß Anspruch 1–10.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind wasserlösliche Aminpolymerisate, deren Salze sowie Verfahren zu ihrer Herstellung.

Die Herstellung von wasserlöslichen Produkten durch Reaktion von Polyacrylnitril oder einem seiner Copolymeren mit primären oder sekundären Aminen ist bekannt und wird nach verschiedenen Verfahren durch-

geführt.

Für gewisse Anwendungsbereiche, wie z. B. als Entwässerungs- oder Ausflockmittel bei der Papierherstellung oder Abwasserbehandlung, ist es vorteilhaft, wasserlösliche Polymerisate mit möglichst hohen Molekulargewichten, frei von Schadstoffen und guter biologischer Abbaubarkeit, herzustellen.

Nach dem Stand der Technik werden bis zu 20 Moläquivalente eines Amins pro Moläquivalente an Nitrilgruppen des Ausgangspolymerisates umgesetzt (s. z. B. DE 29 48 795). Als Katalysator werden wenigstens 2 Mol-% Schwefel, Schwefelwasserstoff oder einer Organoschwefelverbindung, bezogen auf das Gewicht des Polymerisates, verwendet. Zur Handhabung der während der Reaktion auftretenden hochviskosen Phasen wird ein mindestens 3- bis 4fach molarer Überschuß der Aminkomponente als Reaktionspartner und Lösemittel benötigt. Bei der Reaktion von Polyacrylnitril oder seiner Copolymeren mit 1 bis 2 Moläquivalenten eines primären oder sekundären Amins pro Moläquivalent an Nitrilgruppen des Ausgangspolymerisates, werden in Gegenwart von bis zu 8 Mol-% Schwefel, bei 80 bis 120°C, gemäß der DE 29 48 795, auch bei langen Reaktionszeiten überwiegend wasserunlösliche Produkte erhalten. Zudem fallen die so erhaltenen Produkte durch einen starken Geruch nach Schwefelwasserstoff auf. Auch nach der zusätzlich benötigten anschließenden Destillation verbleibt bei diesem Verfahren ein nicht unerheblicher Teil des überschüssigen Amins im Produkt und führt bei der Anwendung im Papier- oder Abwasserbereich zu erhöhter Geruchs- und Umweltbelastung.

Die US-PS 34 06 139 beschreibt ein Verfahren zur Synthese von Polyvinylimidazolin durch Reaktion von 50 bis 100 Mol-%haltigem Polyacrylnitril oder Polymethacrylnitril mit mindestens äquivalenten Mengen eines Polyamines. Die Reaktion wird in einem sowohl für das Ausgangspolymerisat als auch für das Reaktionsprodukt unlöslichen organischen Medium durchgeführt. Als Katalysator werden Schwefel oder schwefelhaltige Verbindungen angegeben. Das organische Medium wird anschließend nicht mehr vom Produkt abgetrennt und führt aufgrund dessen zu einer erheblichen zusätzlichen Belastung der kommunalen Klärwerke bzw. der Gewässer allgemein.

In der US-PS 36 47 769 wird ein Verfahren zur Darstellung eines wasserlöslichen Polymeren durch Umsetzung von Polyacrylnitril mit einem Amin oder Polyamin in Gegenwart von Wasser, beschrieben. Dabei wird ebenfalls die Aminkomponente im großen Überschuß verwendet bzw. ein organisches Lösemittel wie z. B. Xylol zugegeben. Da bei diesem Verfahren keine Katalysatoren zur Anwendung kommen, werden sehr lange Reaktionszeiten (17 bis 24 Stunden) bei hohen Temperaturen (bis zu 180°C) benötigt. Dies führt erfahrungsgemäß zu einem für viele Anwendungen unerwünscht starken Abbau der Polymerstruktur.

Ziel der vorliegenden Erfindung war es, neue wasserlösliche Polymere sowie Verfahren zu ihrer Herstellung zu entwickeln, bei welchen die obenerwähnten Probleme der Geruchs- bzw. Umweltbelastung einerseits sowie des starken Abbaues der Polymerstruktur andererseits, vermieden werden.

Es wurde überraschenderweise gefunden, daß durch Zusatz von 0,5 bis 10 Moläquivalenten eines hochsiedenden Alkohols bzw. Polyols, pro Moläquivalent an Nitrilgruppen des Ausgangspolymerisates, bei sonst gleichen Reaktionsbedingungen (s. DE 29 48 795), ein

gut wasserlösliches Polymerisat erhalten wird. Besonders hervorzuheben ist, daß die Bildung dieser neuen Polymere, gegenüber dem Stand der Technik, bereits durch wesentlich geringere Mengen an schwefelhaltigen Verbindungen ausreichend katalysiert wird. Dies äußert sich in einer starken Verminderung der produktbedingten Geruchs- bzw. Umweltbelastung. Dabei ist es möglich, durch geeignete Wahl der Reaktionsparameter, nicht nur eine Minimierung des Polymerabbaues, sondern sogar eine Kettenverlängerung durch intermolekulare Verknüpfungen zu erhalten.

Die in Gegenwart von z. B. Ethylenglykol hergestellten Aminpolymerisate zeigen gegenüber den, unter sonst gleichen Bedingungen, in Abwesenheit des Alkohols hergestellten Produkten eine deutliche Verbesserung der produktspezifischen Eigenschaften im Hinblick auf Entwässerungsbeschleunigung bzw. Ausflockung. Nachträglich mit z. B. Ethylenglykol versetzte Vergleichsprodukte weisen diese Effekte nicht in vergleichbarem Maße auf. Offensichtlich begünstigt die Gegenwart der Alkoholkomponente unter den verwendeten Reaktionsbedingungen die partielle Spaltung der ursprünglich gebildeten Amidineinheiten in Imidoester, Ester oder Carboxylatgruppen.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Polymere stellen daher neue Produkte dar.

Das als erster Bestandteil zur Herstellung der neuen Aminpolymerisate verwendete Nitrilpolymerisat a) besteht aus Polyacrylnitril oder einem Copolymerisat, das aus wenigstens 20 Mol-% Acrylnitrilmonomeren und

Acrylsäure, Alkylacrylat, Methacrylsäure, Alkylmethacrylat, Methacrylnitril, Acrylamid, N-Alkylacrylamid, N-Hydroxyalkylacrylamid, N,N-Dialkylacrylamid, N,N-Bis(hydroxyalkyl)acrylamid, Methacrylamid, N-Alkylmethacrylamid, N-Hydroxyalkylmethacrylamid, N,N-Dialkylmethacrylamid, N,N-Bis(hydroxyalkyl)methacrylamid, Alkylvinylketon, Vinyl-, Allyl-, Methallyl-, 2-Allyloxyäthan-, 2-Hydroxy-3-allyloxypropan-, Vinylbenzol-, Vinyloxybenzolsulfonsäure, Styrol oder Alkylcrotonat,

wobei jeder Alkylrest 1 bis 5 Kohlenstoffatome aufweist, hergestellt worden ist. Die Molekulargewichtsbe-  
reiche variieren entsprechend dem Typ des eingesetzten Acrylnitrilpolymerisates bzw. Copolymerisates und sollten im Bereich von 50 000 bis 5 000 000, vorzugsweise zwischen 100 000 und 3 000 000, liegen.

Der zweite Bestandteil zur Herstellung des Aminpolymerisates besteht aus 0,6 bis 3,0 Moläquivalenten, pro Moläquivalent an in dem Polymerisat a) vorhandenen Nitrilgruppen, eines Aminierungsmittels b) aus der Gruppe der Polyamine, vorzugsweise Ethylendiamin.

Als dritte Komponente zur Herstellung des Aminpolymerisates sollten 0,5 bis 10 Moläquivalente, pro Moläquivalent an Nitrilgruppen des Polymerisates a), eines hoch siedenden Alkohols, mit einem Siedepunkt oberhalb 95°C, aus der Gruppe  $C_nH_{2n+1}OH$ , mit  $n=4$  bis 30, wie beispielsweise

1-Propanol, 1-Butanol, 2-Butanol, 1-Pentanol, 2-Pentanol, 3-Pentanol, 1-Hexanol, 2-Hexanol, 3-Hexanol, 1-Heptanol, 2-Heptanol, 3-Heptanol, 4-Heptanol, 1-Octanol, 1-Dodecanol, Benzylalkohol,

vorzugsweise  $n=6$  bis 10,

sowie Polyole, wie z. B.

Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Polyethylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,2-Butandiol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, 2,3-Butandiol, 1,4-Pentandiol, 1,5-Pentandiol, 2,3-Pentandiol, 2,4-Pentandiol, 1,2-Hexandiol, 1,5-Hexandiol, 1,6-Hexandiol, 2,3-Hexandiol, 2,5-Hexandiol, 1,4-Dimethylcyclohexan, Glycerin, 1,2,4-Butantriol, Pentaerythrit, Neopentylglykol, Trimethylolpropan,

vorzugsweise Ethylenglykol,

verwendet werden. Diese Aufzählung gibt nur einen exemplarischen Teil aus der Vielfalt der möglichen Alkohole wieder. Ebenso können Mischungen derartiger Alkohole zur Anwendung gelangen.

Der als vierter Bestandteil zur Herstellung des Aminpolymerisates verwendete Schwefelaktivator wird aus einem großen Bereich von schwefelhaltigen Verbindungen ausgewählt. Er sollte wenigstens 0,5 Mol-%, bezogen auf das Polymerisat a), eines Schwefelaktivators aus der Gruppe Schwefel, Schwefelwasserstoff oder eine Organoschwefelverbindung mit wenigstens einer Mercapto-, Thiocarbonyl-, Thioamid- oder Thiocarbonylsäuregruppe, Schwefelchloriden, Polysulfiden oder Phosphorpentasulfid enthalten, bevorzugt sind 1 bis 3 Mol-% an elementarem Schwefel.

Gemäß einer allgemeinen Reaktionsweise werden das Nitrilpolymerisat, das Aminierungsmittel, die Alkoholkomponente und der Schwefelaktivator, drucklos oder unter Druck, für etwa 10 Minuten bis 6 Stunden, vorzugsweise 20 bis 100 Minuten, auf eine Temperatur von 10 bis 180°C, bevorzugt auf 110 bis 150°C, erhitzt. Zur gleichmäßigeren Verteilung des Schwefelaktivators kann es von Vorteil sein, diesen vor der Vereinigung sämtlicher Reaktionskomponenten bei 20 bis 60°C im Aminierungsmittel bzw. einem Teil des Aminierungsmittels, zu lösen. Das während der Kondensationsreaktion gebildete Aminpolymerisat wird frühestens beim ersten Auftreten von vollständiger Wasserlöslichkeit mit Wasser oder einem Gemisch aus Wasser und einem mit Wasser mischbaren organischen Lösemittel, versetzt und anschließend 10 bis 90 Minuten bei 70 bis 100°C, vorzugsweise 20 bis 40 Minuten bei 80 bis 90°C, gehalten.

Sollte für gewisse Anwendungen ein vollständig sulfidfreies Produkt erforderlich sein, kann dies in bekannter Weise, beispielsweise durch Abtrennung als Eisensulfid, oder durch Umsetzung mit wenigstens 0,25 Mol-%  $H_2O_2$ , bezogen auf das Polymerisat a), erhalten werden.

Gegebenenfalls kann das Aminpolymerisat in Form der freien Base in ein Salz einer anorganischen Säure, einer organischen Säure oder ein quaternäres Ammoniumsalz, nach auf dem Fachgebiet an sich bekannten Methoden, umgewandelt werden. Für die Salzbildung geeignete Mineralsäuren umfassen u. a. Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure, Sulfonsäuren, schwefelige Säure, Schwefelsäure, phosphorige Säure, Phosphorsäure und Phosphonsäuren. Zur Salzbildung geeignete organische Säuren umfassen u. a. Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure, Weinsäure, Zitronensäure, Glykolsäure, Propionsäure, Buttersäure, Isobuttersäure, Benzoesäure und p-Toluolsulfonsäure. Die Alkylierungsmittel, welche zur Bildung der quaternären Ammoniumsalze geeignet sind, umfassen u. a. Methyl-, Äthyl-, Propyl- und Isopropyljodide, -bromide und -chloride sowie ebenso die entsprechenden Sulfate.

Zur Herstellung eines Salzes einer Mineralsäure oder einer organischen Säure wird eine einfache Säure-Base-Neutralisation durchgeführt. Das Aminpolymerisat in

Form der freien Base wird bei Bedarf in einem geeigneten Lösemittel aufgelöst und mit einer Säuremenge, welche äquivalent oder überschlägig zu der Anzahl der Äquivalente an vorhandenen Amingruppen ist, neutralisiert, oder umgekehrt. Das Salz kann dann bei Bedarf ausgefällt oder in anderer Weise aus dem Lösemitelsystem entfernt werden. Ebenfalls kann es direkt zur Anwendung gebracht werden.

Die Bildung des quaternären Ammoniumsalzes wird in ähnlicher Weise zu der zuvor beschriebenen Neutralisationsmethode durchgeführt. Das Aminpolymerisat in Form der freien Base wird in einem geeigneten Lösemittel aufgelöst und dann das Alkylierungsmittel zugegeben. Die Reaktion wird bis zum praktischen Ende der Umsetzung durchgeführt, in einigen Fällen kann ein mäßiges Erwärmen zur Beschleunigung der Reaktion angewendet werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren besteht aus bestimmten Reaktionsbedingungen, welche neben der chemischen Struktur auch die physikalischen Eigenschaften der Aminpolymerisate bestimmen. Besonders hervorzuheben ist, daß dabei nicht nur, entsprechend dem Stand der Technik, eine Verkürzung der Polymerkette, sondern überraschenderweise sogar eine Kettenverlängerung während der Reaktion, gefunden wurde. Diese Verlängerung der Polymerkette wird durch Beachtung verschiedener Parameter wie beispielsweise Katalysatoreinsatz, Alkohol- bzw. Polyolzusatz, Reaktionstemperatur oder Reaktionszeit erreicht. Ohne Verwendung der Alkoholkomponente oder Einsatz eines Katalysators wurde in keinem Fall eine Polymerkettenverlängerung beobachtet. Größere Mengen an Katalysator verkürzen die Reaktionszeit und begünstigen damit die Kettenverlängerung, allerdings wird dabei die Umweltfreundlichkeit des beanspruchten Verfahrens verringert. Es ist bekannt, daß erhöhte Temperatur, große Scherkräfte und lange Reaktionszeiten zu einer Verkürzung der Polymerkettenlänge führen. Andererseits sind Polyamine aufgrund ihrer Multifunktionalität zu Reaktionen unter intermolekularer Kettenverknüpfung befähigt. Ob der Kettenabbau oder die Kettenverlängerung überwiegt hängt also in hohem Maße von den verwendeten Reaktionsbedingungen ab. Die Reaktionstemperatur und Reaktionsdauer müssen deshalb derart aufeinander abgestimmt werden, daß eine Minimierung des Polymerkettenabbaues während der Reaktion erreicht wird und dadurch die Polymerkettenverlängerung durch intermolekulare Verknüpfungen des Polyamins überwiegt. Bevorzugt sind eine Produkttemperatur von 110 bis 120°C bei einer Reaktionsdauer von 20 bis 40 Minuten.

Aufgrund dieser erstmaligen Möglichkeit zur einfachen Vergrößerung der Polymerkettenlänge, eignet sich das neue Verfahren besonders gut zur Wiederverwertung der, beispielsweise während der Polyacrylnitrilherstellung anfallenden, Abfallpolymerisate. Diese Polyacrylnitrilabfälle müßten ansonsten mittels aufwendiger Verfahren durch Verbrennung, mit anschließender Absorption der dabei auftretenden giftigen Gase, wie beispielsweise nitrosen Gasen oder Blausäure, entsorgt werden. Durch Kombination der Polymerkettenverlängerung mit dem synergistischen Effekt der Alkoholkomponente ist es möglich, mittels einfacher technischer Verfahren, aus qualitativ minderwertigen Produkten, im Vergleich zu herkömmlichen Entwässerungsbeschleunigern bzw. Flockungsmitteln überlegene Polymerisate, herzustellen.

Das Polymerisat wird durch den *K*-Wert nach H. Fik-

entscher, Cellulosechemie, 13, S. 48–64 sowie 71–74 (1932), in Dimethylformamid bzw. 1 N Natriumnitrat-Lösung bei 30°C bestimmt. Dabei bedeutet  $K = k \times 1000$ .

Im folgenden soll anhand mehrerer Beispiele die Umsetzung von Polyacrylnitrilpolymeren gemäß der vorliegenden Erfindung zu wasserlöslichen kationischen Polymerlösungen beschrieben werden.

#### Beispiel 1

In einem 500-ml-Dreihalskolben mit KPG-Rührer und Rückflußkühler werden 0,1 g Schwefel in 33,0 g Ethylendiamin vorgelegt und unter Rühren mit 83,7 ml Ethylenglykol vermennt. Anschließend werden 26,8 g Polyacrylnitrilfasern mit einem Gehalt von 3% Allylsulfonat und einem *K*-Wert von 81,3 zugegeben und das Gemisch auf eine Badtemperatur von 130°C erwärmt. Nach 3 Stunden bei 130°C wird das entstandene Produkt mit 500 ml Wasser versetzt und weitere 30 Minuten bei 85–90°C gehalten. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird mit Wasser auf eine 5%ige Lösung verdünnt und anschließend über ein 0,1-mm-Sieb von ungelösten Partikeln abgetrennt.

Die Reaktion ergibt 943 g einer 5%igen Polymerlösung mit einem *K*-Wert von 80,9 und einer Viskosität von 112,3 mPa · s. Die Ausbeute an wasserlöslichen Polymerprodukten beträgt 98,1%, bezogen auf eingesetzte Polyacrylnitrilfaser.

#### Beispiel 2

In einem 10-l-Planschliffkolben mit Ankerrührer und Rückflußkühlung werden 6,4 g elementarer Schwefel in 660 g Ethylendiamin vorgelegt und unter Rühren mit 1860 g Ethylenglykol vermennt. Anschließend werden 535 g Polyacrylnitrilfasern mit einem Gehalt von 3% Allylsulfonat und einem *K*-Wert von 81,3 zugegeben und das Gemisch auf eine Badtemperatur von 150°C erwärmt. Nach 30 Minuten bei 150°C wird das entstandene Produkt mit 6000 ml Wasser versetzt und weitere 30 Minuten bei 85–90°C gehalten. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird mit Wasser auf eine 5%ige Lösung verdünnt und anschließend über ein 0,1-mm-Sieb von ungelösten Partikeln abgetrennt.

Die Reaktion ergibt 18,6 kg einer 5%igen Polymerlösung mit einem *K*-Wert von 109,6 und einer Viskosität von 512 mPa · s. Die Ausbeute an wasserlöslichen Polymerprodukten beträgt 98,2%, bezogen auf eingesetzte Polyacrylnitrilfaser.

#### Beispiel 3

In einem 10-l-Planschliffkolben mit Ankerrührer und Rückflußkühlung werden 6,4 g elementarer Schwefel in 660 g Ethylendiamin vorgelegt und unter Rühren mit 1240 g Ethylenglykol vermennt. Anschließend werden 535 g Polyacrylnitrilfasern mit einem Gehalt von 7% Allylsulfonat und einem *K*-Wert von 82,9 zugegeben und das Gemisch auf eine Badtemperatur von 150°C erwärmt. Nach 65 Minuten bei 150°C wird das entstandene Produkt mit 6000 ml Wasser versetzt und weitere 30 Minuten bei 85–90°C gehalten. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird mit Wasser auf eine 5%ige Lösung verdünnt und anschließend über ein 0,1-mm-Sieb von ungelösten Partikeln abgetrennt.

Die Reaktion ergibt 18,6 kg einer 5%igen Polymerlösung mit einem *K*-Wert von 80,0 und einer Viskosität

von 102,8 mPa · s. Die Ausbeute an wasserlöslichen Polymerprodukten beträgt 96,7%, bezogen auf eingesetzte Polyacrylnitrilfaser.

#### Beispiel 4

In einem 160-l-Rührkessel mit Kondensation werden 160 g elementarer Schwefel in 16,5 kg Ethylendiamin vorgelegt und unter Rühren mit 38,7 kg Ethylenglykol vermengt. Anschließend werden 13,25 kg Polyacrylnitrilfasern mit einem Gehalt von 3% Allylsulfonat und einem K-Wert von 81,3 zugegeben und das Gemisch auf eine Temperatur von 120–130°C erwärmt. Nach 50 Minuten bei dieser Temperatur wird das entstandene Produkt mit 97 kg Wasser versetzt und weitere 30 Minuten bei 85–90°C gehalten.

Die Reaktion ergibt 161 kg einer 15%igen Polymerlösung mit einem K-Wert von 80,1 und einer Viskosität von 643 mPa · s. Die Umsetzung zu wasserlöslichen Polymerprodukten verläuft quantitativ.

#### Beispiel 5

In einem 500-ml-Dreihalskolben mit KPG-Rührer und Rückflußkühler werden 0,32 g Schwefel in 33,0 g Ethylendiamin vorgelegt und unter Rühren mit 86,9 ml Triethylenglykol vermengt. Anschließend werden 26,8 g Polyacrylnitrilfasern mit einem Gehalt von 7% Allylsulfonat und einem K-Wert von 82,9 zugegeben und das Gemisch auf eine Badtemperatur von 150°C erwärmt. Nach 35 Minuten bei 150°C wird das entstandene Produkt mit 500 ml Wasser versetzt und weitere 30 Minuten bei 85–90°C gehalten. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird mit 6,4 ml 10%iger H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung versetzt, mit Wasser auf eine 5%ige Lösung verdünnt und anschließend über ein 0,1-mm-Sieb von ungelösten Partikeln abgetrennt.

Die Reaktion ergibt 700 g einer 5%igen Polymerlösung mit einem K-Wert von 78,5 und einer Viskosität von 98,4 mPa · s. Die Ausbeute an wasserlöslichen Polymerprodukten beträgt 73,0%, bezogen auf eingesetzte Polyacrylnitrilfaser.

#### Beispiel 6

In einem 500-ml-Dreihalskolben mit KPG-Rührer und Rückflußkühler werden 0,32 g Schwefel in 33,0 g Ethylendiamin vorgelegt und unter Rühren mit 85,6 ml Diethylenglykol vermengt. Anschließend werden 26,8 g Polyacrylnitrilfasern mit einem Gehalt von 7% Allylsulfonat und einem K-Wert von 82,9 zugegeben und das Gemisch auf eine Badtemperatur von 150°C erwärmt. Nach 35 Minuten bei 150°C wird das entstandene Produkt mit 500 ml Wasser versetzt und weitere 30 Minuten bei 85–90°C gehalten. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird mit Wasser auf eine 5%ige Lösung verdünnt und anschließend über ein 0,1-mm-Sieb von ungelösten Partikeln abgetrennt.

Die Reaktion ergibt 780 g einer 5%igen Polymerlösung mit einem K-Wert von 85,9 und einer Viskosität von 141,0 mPa · s. Die Ausbeute an wasserlöslichen Polymerprodukten beträgt 81,1%, bezogen auf eingesetzte Polyacrylnitrilfaser.

#### Beispiel 7

In einem 500-ml-Dreihalskolben mit KPG-Rührer und Rückflußkühler werden 0,32 g Schwefel in 33,0 g

Ethylendiamin vorgelegt und unter Rühren mit 83,7 ml Ethylenglykol vermengt. Anschließend werden 26,8 g Polyacrylnitrilfasern mit einem Gehalt von 3,4% Allylsulfonat und einem K-Wert von 61,3 zugegeben und das Gemisch auf eine Badtemperatur von 150°C erwärmt. Nach 35 Minuten bei 150°C wird das entstandene Produkt mit 500 ml Wasser versetzt und weitere 30 Minuten bei 85–90°C gehalten. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird mit Wasser auf eine 5%ige Lösung verdünnt und anschließend über ein 0,1-mm-Sieb von ungelösten Partikeln abgetrennt.

Die Reaktion ergibt 897 g einer 5%igen Polymerlösung mit einem K-Wert von 92,1 und einer Viskosität von 281 mPa · s. Die Ausbeute an wasserlöslichen Polymerprodukten beträgt 93,2%, bezogen auf eingesetzte Polyacrylnitrilfaser.

#### Beispiel 8

In einem 500-ml-Dreihalskolben mit KPG-Rührer und Rückflußkühler werden 0,32 g Schwefel in 33,0 g Ethylendiamin vorgelegt und unter Rühren mit 83,7 ml Ethylenglykol vermengt. Anschließend werden 26,8 g Polyacrylnitrilfasern mit einem K-Wert von 102,5 zugegeben und das Gemisch auf eine Badtemperatur von 150°C erwärmt. Nach 55 Minuten bei 150°C wird das entstandene Produkt mit 500 ml Wasser versetzt und weitere 30 Minuten bei 85–90°C gehalten. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird mit Wasser auf eine 5%ige Lösung verdünnt und anschließend über ein 0,1-mm-Sieb von ungelösten Partikeln abgetrennt.

Die Reaktion ergibt 834 g einer 5%igen Polymerlösung mit einem K-Wert von 109,1 und einer Viskosität von 523 mPa · s. Die Ausbeute an wasserlöslichen Polymerprodukten beträgt 94,8%, bezogen auf eingesetzte Polyacrylnitrilfaser.

#### Beispiel 9

In einem 500-ml-Dreihalskolben mit KPG-Rührer und Rückflußkühler werden 0,32 g Schwefel in 33,0 g Ethylendiamin vorgelegt und unter Rühren mit 83,7 ml Ethylenglykol vermengt. Anschließend werden 26,8 g Dralon zugegeben und das Gemisch auf eine Badtemperatur von 150°C erwärmt. Nach 65 Minuten bei 150°C wird das entstandene Produkt mit 500 ml Wasser versetzt und weitere 30 Minuten bei 85–90°C gehalten. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird mit Wasser auf eine 5%ige Lösung verdünnt und anschließend über ein 0,1-mm-Sieb von ungelösten Partikeln abgetrennt.

Die Reaktion ergibt 928 g einer 5%igen Polymerlösung mit einem K-Wert von 71,3 und einer Viskosität von 83,2 mPa · s. Die Ausbeute an wasserlöslichen Polymerprodukten beträgt 96,5%, bezogen auf eingesetzte Polyacrylnitrilfaser.

#### Beispiel 10

In einem 500-ml-Dreihalskolben mit KPG-Rührer und Rückflußkühler werden 0,32 g Schwefel in 33,0 g Ethylendiamin vorgelegt und unter Rühren mit 83,7 ml Ethylenglykol vermengt. Anschließend werden 26,8 g Beslon zugegeben und das Gemisch auf eine Badtemperatur von 150°C erwärmt. Nach 65 Minuten bei 150°C wird das entstandene Produkt mit 500 ml Wasser versetzt und weitere 30 Minuten bei 85–90°C gehalten. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird mit

Wasser auf eine 5%ige Lösung verdünnt und anschließend über ein 0,1-mm-Sieb von ungelösten Partikeln abgetrennt.

Die Reaktion ergibt 833 g einer 5%igen Polymerlösung mit einem  $K$ -Wert von 84,6 und einer Viskosität von 130,4 mPa · s. Die Ausbeute an wasserlöslichen Polymerprodukten beträgt 86,7%, bezogen auf eingesetzte Polyacrylnitrilfaser.

#### Beispiel 11

In einem 500-ml-Dreihalskolben mit KPG-Rührer und Rückflußkühler werden 0,32 g Schwefel in 33,0 g Ethylendiamin vorgelegt und unter Rühren mit 83,7 ml Ethylenglykol vermengt. Anschließend werden 26,8 g Courtelle zugegeben und das Gemisch auf eine Badtemperatur von 150°C erwärmt. Nach 65 Minuten bei 150°C wird das entstandene Produkt mit 500 ml Wasser versetzt und weitere 30 Minuten bei 85–90°C gehalten. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird mit Wasser auf eine 5%ige Lösung verdünnt und anschließend über ein 0,1-mm-Sieb von ungelösten Partikeln abgetrennt.

Die Reaktion ergibt 921 g einer 5%igen Polymerlösung mit einem  $K$ -Wert von 74,7 und einer Viskosität von 93,7 mPa · s. Die Ausbeute an wasserlöslichen Polymerprodukten beträgt 95,8%, bezogen auf eingesetzte Polyacrylnitrilfaser.